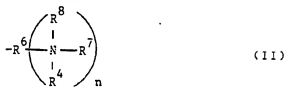
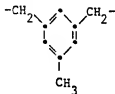


EP 0 149 480 B1

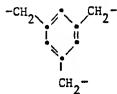


bedeutet, worin

R⁶ eine C₂-C₄-Alkylen-, Phenyl-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel



oder



ist, wobei aromatische Ringe in einer R⁶-Gruppe gegebenenfalls durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylenkette veretherter Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

R⁷ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R⁷ nicht vorhanden ist:

R⁸ Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R³ hat und n 1 oder 2 bedeutet

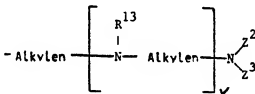
oder R⁴ und R⁵ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z¹, Z² und Z³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gerad- oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl- bzw. C₃-C₁₂-Alkenyl- oder Alkynylgruppe, eine C₄-C₁₂-Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C₇-C₁₂-Arylgruppe bedeuten oder

Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3- bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthält und gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigte kettige C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, eine C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, Halogen oder Nitro substituiert sein kann.

oder Z¹, Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthaltenden 8- bis 12-gliedrigen bicyclischen Ring bilden, oder

Z^1 eine Gruppe der Formel



darstellt, worin

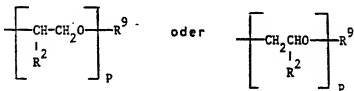
Alkylen eine Gruppe mit 2 - 12 Kohlenstoffatomen.

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 - 5.

R¹³ Wasserstoff oder eine gerad- bzw. verzweigt-kettige C₁-C₁₆-Alkylgruppe bedeuten und

Z^2 sowie Z^3 dieselbe Bedeutung wie obenstehend definiert besitzen,

oder Z^1 eine Gruppe der Formel



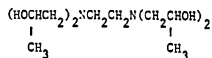
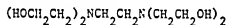
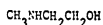
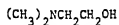
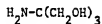
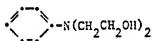
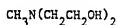
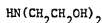
ist, worin

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

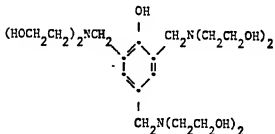
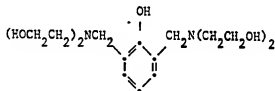
R⁹ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und

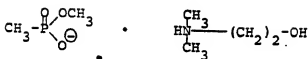
$-(\text{CH}_2\text{CHO})_q-\text{H}$ ist, wobei $q = 1 - 4$ bedeutet,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

R^{12} eine $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, z. B. eine Nonylgruppe bedeutet und m jeweils gleich oder verschieden ist und 1 - 4 bedeutet.
 Beispiele für verwendbare Amine der Formel IV sind die folgenden:



Äthylendiimin/Alkylendioxydcondensationsprodukte wie solche, die unter dem Handelsnamen Propylan A260[®] (Diamond Shamrock) im Handel sind.





für Polyurethane ausgenommen ist.

10 Falls ein von einem Polyol abgeleitetes Aminsalz verwendet wird, kann man jenes allein als die einzige Polyolkomponente für die Reaktion mit einem Polyisocyanat zur Erzielung eines Polyurethans oder Polyisocyanurats einsetzen. In den meisten Fällen, wo eine solche hohe Flammgeschuttmittelmenge nicht nötig ist, kann man die Salze in das Polyurethan oder Polyisocyanurat in der Weise einbringen, dass man sie dem zur Herstellung des Polyurethans oder Polyisocyanurats verwendeten Reaktionsgemisch hinzufügt.

15 Man kann die erfindungsgemässen Aminsalze auch alternativ zum Hydroxylgruppen (Polyester oder Polyätherpolyol) enthaltenden Reaktionspartner oder dessen Reaktion mit dem Polysisocyanat hinzufügen. Wenn man hydroxylgruppenhaltige Aminsalze verwendet, werden diese normalerweise mit dem Isocyanat ebenso wie das Polyol reagieren. Die Viskosität des Polyol/Salzmisches ändert sich bei Lagerung bei Raumtemperatur nicht nennenswert. Man erzielt gleichmässige Aufschäumungsbedingungen, welche sich beim Lagern nicht verändern.

20 Alternativ kann man ein Präpolymer durch Reaktion eines Aminsalzes der Formel Ia und Ib mit einem Polyisocyanat zur Herstellung eines Produkts mit endständigen Isocyanat- oder Hydroxylgruppen gewinnen, wobei anschliessend das Polymer durch weitere Reaktion mit dem Polyol/Polyisocyanat hergestellt wird.

Der Anteil des in die Polyurethane oder Polyisocyanurate einführbaren erfindungsgemässen flammhemmenden Aminsalzes hängt vom Grad des erforderlichen Flammschutzes ab. Der Anteil des flammhemmenden Salzes kann im Falle des gleichzeitigen Einsatzes eines Polyols typischerweise 1 - 200, vorzugsweise 3 - 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polyol, betragen.

Man kann die Aminsalze zusammen mit anderen flammhemmenden Verbindungen mischen. Als Beispiele dafür wären u. a. Halogen enthaltende Verbindungen wie z. B. aliphatische und aromatische Bromverbindungen, oxalkylierte Phosphatester, Chlorkalkylphosphate und -phosphonate oder Triarylphosphate zu erwähnen. Weitere Beispiele brauchbarer Verbindungen sind der Pentabromdiphenyl- oder Dibromkresylglycidyläther, Tetrabrombisphenol A, Dibromnonylglykol, ein mittels Reaktion von Tetrabromphosphorsäureanhydrid mit Äthylen- und/oder Propylenol hergestelltes Diol, Tris-(chloräthyl)-phosphat, Tris-(monochlorpropyl)-phosphat, Diäthyl-bis-(hydroxyäthyl)-aminomethylphosphonat sowie isopropylierte oder t-butylierte Phenylphosphatgemische, wie sie aus der GB-A-1 146 173 bekannt sind, Trikresylphosphat, Triäthylphosphat und Kresylphenylphosphat. Das Verhältnis der Aminsalze zu anderen flammhemmenden Verbindungen kann zwischen 5 : 95 und 95 : 5 betragen.

Gegebenenfalls können die Polyurethan- und Polyisocyanatzusammensetzungen auch Methylphosphonsäure und ihre Mono- und Dimethylester enthalten, welche nicht mit dem vorliegenden Amin in Reaktion getreten sind, obschon saure Zusätze vorzugsweise nicht in der Formulierung vorhanden sind.

40 Die zur Herstellung von Polyurethanen oder Polyisocyanuraten verwendeten Isocyanate und Polyole können jede der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen sein.

Das Isocyanat liegt gewöhnlich in flüssiger Form, wie Toluoldiisocyanat, gegebenenfalls hydriertes oder polymeres Methylenbiphenyldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und als ein beliebiges Polyisocyanatpräpolymer mit zwei oder mehr unumgesetzten Isocyanatresten und dgl. vor. Üblicherweise enthält das erfindungsgemäss verwendete Toluoldiisocyanat die Isomeren 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat. Der Isomeranteil ist jedoch nicht kritisch.

Das zur Hartschaumstoffbildung benutzte Polyol kann eine aus der Reaktion einer Polyhydroxylverbindung wie z. B. Glycerin, Sucrose, Sorbit, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Triäthanolamin oder einem Amin, wie z. B. einem Äthylendiamin, polyaromatischem Amin oder eine aromatischen Mannichbase mit Propylen- und/oder Äthylenoxyd erhaltene polyfunktionelle aktive Wasserstoffverbindung sein.

Im allgemeinen sind die für die Herstellung von elastischen Polyurethanschäumstoffen verwendeten Polyole Polyätherpolymere wie z. B. Polyoxyäthylen/Oxypropylenpolymere bzw. -triolen, Rizinusöl und Methylglucosidpolyätherpolymere mit einem mittleren Molekulargewichtsbereich von ca. 250 - 6500. Andere anstelle von Polyätherpolymeren verwendbare Polymere sind Polyesterpolymere wie z. B. die Reaktionsprodukte einer aliphatischen bifunktionellen Carbonsäure wie z. B. Adipin- oder Sebacinsäure mit einer zwei- oder dreifach funktionellen Hydroxyverbindung wie z. B. Äthylen-, Diäthylen-, Propylen- oder 1,4-Butylenglykol und Butantriol.

Gegebenenfalls können Polyole wie z. B. Glycerin, Hexan- oder Butantriol, Trimethylpropan oder -äthan und Pentaerythrit bei der Polymerisationsreaktion mit dem Polyol zur Aufrechterhaltung eines gewünschten stöchiometrisch ausgewogenen Verhältnisses des Isocyanats gegenüber dem Hydroxylanteil miteingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffen können beliebige übliche basische Katalysatoren wie z. B. Natriumhydroxyd, Natriumacetat, tertiäre Amine oder Stoffe mit der Eigenschaft zur Bildung tertiärer Amine wie z. B. Trimethylamin, Triäthylendiamin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylcyclohexylamin und N,N-Dimethylaminoethanol eingesetzt werden. Man kann ebenfalls

Metallverbindungen wie z. B. Kohlenwasserstoff-Zinnalkylcarboxylate, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat oder -dilaurat und Zinn(II)octoat verwenden. In gleicher Weise sind zum Auflösen der Trimerisierung von Isocyanat vorgesehene Verbindungen, beispielsweise 2,4,6-Tris-(N,N-dimethylaminomethyl)-phenol, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)-S-hexahydrotriazin, Kaliumoctoat oder -acetat und Katalysatoren, wie jene, die unter dem Warenzeichen DABCO TMR[®] und POLYCAT 43[®] gehandelt werden, verwendbar.

Zahlreiche andere Katalysatoren können gewünschtenfalls anstelle der oben aufgelisteten treten. Der Anteil an Katalysator kann im Bereich von ca. 0,05 bis ca. 5 Gew.-% oder darüber liegen, wobei das Gewicht auf das Gesamtgewicht der (des) eingesetzten Polyole (Polyols) bezogen ist. Es können auch Gemische der oben genannten und/oder anderer Katalysatoren verwendet werden.

Um den Polyol/Polysocyanatgemischen eine geschäumte oder zellige Struktur zu verleihen, muss ein geeignetes Treibmittel oder ein entsprechendes Treibmittelsystem hinzugefügt oder in situ erzeugt werden. Geeignete Treibmittel schliessen die flüssigen oder verhältnismässig flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe wie z. B. Dichlordifluormethan, Trichlorfluormethan und Methylenchlorid ein. Diese werden in flüssiger Form in Mengen von ungefähr 5 bis ca. 50 Gew.-%, bezogen auf das Polyolgewicht, einer oder mehrerer Komponenten des Polyol/Polysocyanatgemischs hinzugefügt und grösstenteils in der flüssigen Mischung zur Zellbildung verflüchtigt. Die Mischung härtet anschliessend zu ihrer endgültigen zelligen Struktur aus.

Obschon die halogenierten Kohlenwasserstoffe besonders dann wünschenswerte Treibmittel darstellen, wenn aussergewöhnliche isolierende Eigenschaften gefragt sind, können andere Treibmittel wie z. B. Kohlendioxyd, welches durch Zusatz von Wasser zum Polyol oder gleichzeitig mit dem Zusatz von Polysocyanat erzeugt wird, insbesondere für elastische offenzellige Schaumstoffe angewendet werden.

Es sei auch noch angemerkt, dass das Aufschäumen gegebenenfalls auch durch die kombinierte Verwendung eines Treibmittels in Verbindung mit Wasserzusatz zum Polyol erzielbar ist.

Zur Erzielung einer verhältnismässig gleichförmigen Verteilung der verschiedenen Komponenten des flüssigen Systems und der Blasenbildung kann ein Emulgator und/oder Tensid in die Mischung eingearbeitet werden. Diese Stoffe haben rein physikalische Effekte und sind nicht immer notwendig, insbesondere dann, wenn dichtere Schaumstoffe erwünscht sind. Jedes beliebige unter den Hunderten von üblichen Tensiden kann in Anteilen von bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyol, verwendet werden. Geeignete Tenside sind das Polydimethylsiloxan und Polydimethylsiloxanpolyalkylenocopolymere und ähnliche Verbindungen des Standes der Technik.

Es liegt auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dort andere Stoffe in den Zusammensetzungen einzusetzen, wo ein besonderes Endresultat erwünscht ist. Als Stoffe dieser Art kommen, ohne dass dies als Beschränkung verstanden wird, Haftvermittler, Antioxydantien, Antistatika, antimikrobielle Mittel, Färbemittel, Hitze- und Lichtstabilisatoren, Pigmente, Weichmacher, Konservierungsmittel, UV-Stabilisatoren und Füllstoffe gemäss Beschreibung in "Modern Plastics Encyclopedia", Bd. 58, Nr. 10A, S. 170 - 187 in Betracht.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele, worin "Teile" Gewichtsteile bedeuten, erläutert.

Beispiel 1

Man erhitzt unter Rühren 49,6 Teile Dimethylmethylphosphonat und 245,6 Teile einer mit Propylenoxyd umgesetzten p-Nonylphenol/Formaldehyd/Diäthanolamin-Mannichbase (erhältlich unter dem Handelsnamen Thanol R650x[®]) auf 120°C unter Stickstoffatmosphäre. Das Rühren wird 4 Stunden lang bei 120°C fortgesetzt. Anschliessend verbringt man das Reaktionsgemisch in einen Rotationsverdampfer und entfernt die flüchtigen Stoffe durch Erhitzen auf 90°C für 2 Stunden unter einem Druck von 133 Pa. Der Rückstand besteht aus 266 Teilen einer viskosen Flüssigkeit. Die chemische ³¹P NMR-Verschiebung des Produkts beträgt 23,8 ppm (feldabwärts = δ - downfield), das Kennzeichen eines Amin/Phosphonsäuresalzes.

Beispiel 2

Man lässt in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, 81,8 Teile Dimethylmethylphosphonat und 202,6 Teile Thanol R650x[®] miteinander reagieren und erhält 256 Teile eines viskosen flüssigen Produkts; chemische Verschiebung ³¹P = 23,5 (δ).

Beispiel 3

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 angegeben, lässt man 24,8 Teile Dimethylmethylphosphonat und 106,0 Teile einer mit Propylenoxyd umgesetzten Phenol/Formaldehyd/Diäthanolamin/Mannichbase (erhältlich unter dem Handelsnamen Thanol R350x[®]) miteinander reagieren und erhält 128,5 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische Verschiebung ³¹P = 24,2 (δ).

Beispiel 10

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 8 beschrieben, lässt man 22,0 Teile Methylphosphonsäuremonomethylester mit 29,8 Teilen Triäthanolamin reagieren und erhält 51,0 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; die chemische ^{31}P -Verschiebung = 19,6 (df).

Beispiel 11

Man erhitzt 19,2 Teile Methylphosphonsäure und 122,8 Teile Thanol R60x[®] miteinander unter Rühren auf 100°C. Man setzt das Rühren eine halbe Stunde bei 100°C fort. Danach wird das Reaktionsgemisch in einen Rotationsverdampfer verbracht und alle flüchtigen Stoffe durch 1-stündiges Erhitzen bei 80°C unter einem Druck von 133 Pa entfernt. Der Rückstand besteht aus 141,6 Teilen einer hochviskosen Flüssigkeit; chemische ^{31}P -Verschiebung = 22,0 (df).

Beispiel 12

In ähnlicher Verfahrensweise wie in Beispiel 11 beschrieben, lässt man 19,2 Teile Methylphosphonsäure mit 59,6 Teilen Triäthanolamin reagieren und erhält 76,7 Teile eines flüssigen, viskosen Produkts; chemische ^{31}P -Verschiebung = 20,5 (df).

Beispiel 13

Man vermischt 25 g (0,22 Mol) 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan und 70 g (0,56 Mol) Dimethylmethylphosphonat und erhitzt auf 120°C 3 Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur baut man die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt den Überschuss an Dimethylmethylphosphonat bei einem Druck von 1596 Pa durch Erhitzen auf 95°C. Man erhält 77,2 g (97,4 %) einer strohfarbenen Flüssigkeit, welche den Hauptpeak bei 20,9 (feldabwärts) mit H_3PO_4 als Referenz bei der ^{31}P NMR-Spektroskopie zeigt.

Beispiel 14

Man erhitzt 47 g (0,5 Mol) 2-Aminopyridin auf 140°C und tropft 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat über einen Zeitraum von 5 Stunden hinzu. Man steigert die Reaktionstemperatur auf 180°C und hält diese Temperatur 9 Stunden lang konstant. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C heruntergekühlt und die Apparatur für die Destillation umgebaut. Die bei der Reaktion nicht verbrauchten Ausgangsverbindungen werden bei einem Druck von 1596 Pa bis zu einer Gefäßtemperatur von 120°C entfernt. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 30°C herunter und löst die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit in 250 ml Chloroform. Beim Abkühlen auf 5°C setzen sich aus der Lösung 30 g einer weissen kristallinen Verbindung ab, welche die folgenden

Analysenwerte zeigt:

C 44,1 %, H 6,09 %, N 12,84 % und P 13,95 %

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$:

C 44,0 %, H 6,88 %, N 12,84 % und P 14,22 %.

Die Verbindung schmilzt bei 220°C unter Zersetzung.

Die ^1H NMR- und ^{31}P NMR-Spektroskopiewerte weisen aus, dass es sich bei der Verbindung um

EP 0 149 480 B1

Beispiel 22

Man erhitzt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C und fügt 42,5 g (0,5 Mol) Piperidin während eines Zeitraums von 5 Stunden hinzu. Man setzt das Erhitzen bei 140°C weitere 7 Stunden lang fort. Nach dem

Abkühlen auf 30°C rüstet man die Apparatur für die Destillation um und entfernt die nicht verbrauchten

Ausgangsstoffe bei einem Druck von 53,2 Pa bei einer Gefäßtemperatur von bis zu 150°C. Man erhält 84,5 g

(80,9 % der Theorie) einer braunen viskosen Flüssigkeit mit folgenden Elementaranalysenwerten:

C 45,38 %, H 9,50 %, N 7,05 %, P 15,16 %

Berechnet für $C_8H_{10}NO_3P$:

C 45,93 %, H 9,57 %, N 6,70 %, P 14,83 %.

Beispiel 23

Man erhitzt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C und tropft während eines Zeitraums von 4 Stunden 43,5 g (0,5 Mol) Morphinol hinzu. Das Reaktionsgemisch beginnt unter Rückfluss zu kochen, und die Temperatur fällt auf 134°C ab. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden lang bei dieser Temperatur. Nach Entfernung der nicht verbrauchten Ausgangsstoffe durch Vakuumdestillation bei einem Druck von 39,9 Pa und einer Gefäßtemperatur von bis zu 120°C erhält man 70 g einer dunklen, viskosen Flüssigkeit. Die

Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

C 39,47 %, H 8,43 %, N 6,22 %, P 14,8 %.

Berechnet für $C_7H_{13}NO_4P$:

C 39,81 %, H 8,53 %, N 6,63 %, P 14,70 %.

Beispiel 24

Man fügt 30 g (0,5 Mol) 1,2-Diaminoäthan innerhalb von 1 Stunde zu einer Lösung von 48 g (0,5 Mol) Methylphosphonsäure in 200 ml Methanol. Man hält das Gemisch auf einer Temperatur von <25°C durch Kühlung in einem Eiswasserbad. Nach 1-stündigem fortgesetztem Rühren verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Methanol und trennt das Reaktionsprodukt durch Filtrieren ab. Nach dem Vakuumtrocknen bei 50°C erhält man 75,1 g (96,3 % der Theorie) einer weissen kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 242 -

244°C und den folgenden Analysenwerten:

C 22,79 %, H 8,2 %, N 17,46 %, P 19,93 %.

Berechnet für $C_3H_{13}N_2O_5P$:

C 23,08 %, H 8,39 %, N 17,9 %, P 19,84 %.

Beispiel 25

Während eines Zeitraums von 1 Stunde fügt man 107 g (1 Mol) Benzylamin zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre hinzu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch bei 140°C weitere 3 Stunden lang und kühlt es danach auf 60°C ab. Man rüstet die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe bei einem Druck von 1596 Pa und einer Gefäßtemperatur von bis zu 140°C. So erhält man 220,5 g einer extrem hygroskopischen gelb gefärbten Flüssigkeit, welche einen Phosphorgehalt von 13,05 % aufweist.

Für $C_{10}H_{18}NO_3P$ wurde ein P-Gehalt von 13,39 % berechnet.

Beispiel 26

Man fügt innerhalb von 1 Stunde 44 g (0,5 Mol) N,N'-Dimethyläthylendiamin zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter Stickstoffatmosphäre hinzu. Während dieser Zugabe bewirkt eine exotherme Reaktion eine Steigerung der Temperatur auf 165°C. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf 140°C ab und hält diese Temperatur weitere 3 Stunden lang aufrecht, kühlt danach auf 50°C ab und rüstet die Apparatur für die Vakuumdestillation um. Die nicht in die Reaktion eingegangenen Ausgangsstoffe werden durch Destillation bei einer Temperatur von bis zu 140°C bei einem Druck von 1596 Pa entfernt. Man erhält 153,8 g (91,5 %) einer braun gefärbten hygroskopischen Flüssigkeit, welche die folgenden Analysenwerte zeigt:

C 35,17 %, H 8,58 %, N 8,65 %, P 18,44 %.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_5P_2$:

C 35,71 %, H 8,93 %, N 8,33 %, P 18,45 %

EP 0 149 480 B1

Beispiel 27

- Man fügt 75 g (1 Mol) 2-Methoxyäthylamin innerhalb 1 Stunde zu 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat bei 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre hinzu. Diese Temperatur wird für weitere 3 Stunden aufrechterhalten und danach wird auf 40°C abgekühlt. Man baut die Apparatur für die Vakuumdestillation um und entfernt die unverbrauchten Ausgangsmaterialien durch allmähliches Erhitzen auf eine Temperatur von maximal 140°C bei einem Druck von 1596 Pa. Man gewinnt so 158,8 g (79,8 % der Theorie) einer bernsteinfarbenen Flüssigkeit, welche die folgenden Analysenwerte zeigt:
- C 35,95 %, H 9,15 %, N 7,31 %, P 15,89 %.
- Berechnet für $C_6H_{18}NO_4P$:
- C 36,17 %, H 9,12 %, N 7,03 %, P 15,54 %.

Beispiel 28

- Man fügt 64,2 g (0,6 Mol) N-Methylanilin innerhalb von 1 Stunde tropfenweise zu einer Lösung von 65 g (0,6 Mol) Monomethylmethylphosphonat in 100 ml Methanol, welche in einem Eis/Wasserbad bei <15°C gekühlt wird. Die so erhältliche Lösung wird noch 1 Stunde lang weitergerührt, wonach das Methanol durch Vakuumdestillation entfernt wird. Man erhält 130,1 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit mit den folgenden Analysenwerten:
- C 49,74 %, H 7,46 %, N 6,34 %, P 14,60 %
- Berechnet für $C_8H_{16}NO_3P$:
- C 49,77 %, H 7,37 %, N 6,45 %, P 14,29 %
- Das Produkt zeigt einen einzigen Peak bei 27,2 (feldabwärts) mit H_3PO_4 als Referenz bei der ^{31}P NMR-Spektroskopie.

Beispiel 29

- Man fügt 72,6 g (0,6 Mol) N,N-Dimethylanilin innerhalb von 1 Stunde zu einer Lösung von 66 g (0,6 Mol) Monomethylmethylphosphonat in 100 ml Methanol, während man bei <15°C mittels eines Eis/Wasserbads kühlt. Die so erhältliche Lösung wird noch 1 Stunde lang weitergerührt und danach das Methanol durch Vakuumdestillation entfernt. Man erhält 138,1 g einer blassbräunlichen Flüssigkeit mit den folgenden Analysendaten:
- C 51,67 %, H 8,00 %, N 5,80 %, P 13,65 %.
- Berechnet für $C_{10}H_{18}NO_3P$:
- C 51,84 %, H 7,79 %, N 6,06 %, P 13,42 %
- Das Produkt zeigt einen einzigen Peak bei 28,0 (feldabwärts) mit H_3PO_4 als Referenz bei der ^{31}P NMR-Spektroskopie.

Beispiel 30

- Man erhitzt 55,5 g (0,5 Mol) Chinuclidin bei 120°C unter einer Stickstoffatmosphäre und fügt 62 g (0,5 Mol) Dimethylmethylphosphonat innerhalb von 1 Stunde tropfenweise hinzu. Man hält das Reaktionsgemisch für weitere 4 Stunden bei 120°C und kühlt es dann auf 40°C ab, löst es in 200 ml Methanol und behandelt es mit Aktivkohle. Man erhält nach der Filtration und Vakuumtrocknung 115,1 g (97,9 % der Theorie) einer blassgelblichen hygroskopischen Flüssigkeit. Das Produkt zeigt die folgenden Analysenwerte:
- C 48,29 %, H 9,52 %, N 5,26 %, P 11,56 %.
- Berechnet für $C_{10}H_{22}NO_3P \cdot 1,5H_2O$:
- C 48,80 %, H 9,54 %, N 5,34 %, P 11,83 %.

Beispiel 31

- Man erhitzt 44 g (0,5 Mol) N,N-Dimethyläthylendiamin unter einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C und tropft innerhalb von 1 Stunde 124 g (1 Mol) Dimethylmethylphosphonat hinzu. Man hält die Temperatur des Reaktionsgemischs für weitere Stunden auf 140°C. Nach dem Abkühlen auf 40°C rüstet man die Apparatur für die Destillation um und entfernt die nicht verbrauchten Ausgangsstoffe bei einem Druck von 1596 Pa und bei einer Temperatur von bis zu 140°C. Man erhält 149,6 g (89,0 % der Theorie) einer braunen Flüssigkeit, welche beim Stehenlassen teilweise auskristallisiert. Das Produkt zeigt die folgenden Analysenwerte:

EP 0 149 480 B1

	45	-	14	14
	46	10	15	14
	47	10	15	15
5	48	-	13	10
	49	-	13	9
	50	-	13	10
	51	-	12	12
	52	-	16	13
	53	-	12	9
10	54	-	14	11
	55	-	13	10
	56	-	12	15
	57	-	12	7
	58	-	14	15
15	59	-	12	11
	60	-	14	10
	61	-	11	14
	62	-	12	12
	63	-	13	11
20	64	6	15	12
	65	6	17	14
	66	7	15	10
	67	8	15	12
	68	4	17	12
25	69	8	15	12
	70	-	12	8

30 Beispiele 71 - 74

Die folgenden Beispiele illustrieren die Leichtigkeit, mit welcher erfindungsgemäss flammhemmende elastische Polyurethanschaumstoffmassen aus Polyolen und Toluoldiisocyanat herstellbar sind.

Die folgende Schaumstoffformulierung dient zur Erläuterung der flammhemmenden Wirkung.

35

Reaktionspartner	Konzentration (Teile)
Propylan B383 ^{®1}	100
Silikontensid	1
40 Wasser	4 (zur Erzielung einer Schaumstoffdichte von 28 + 1 kg/cm ³)
Zinn(II)octoat	0,3
Propamine A ^{®2}	0,4
Flammhemmendes Mittel	wie angegeben
Toluoldiisocyanat	bis zu einem Index von 1,08

45

Die oben genannten Bestandteile werden mit Hilfe eines Handschnellrührgeräts (2000 Upm) 10 Sekunden lang bei Raumtemperatur miteinander vermischt und dann so schnell wie möglich in eine Kartonform gegossen. Die eintretende exotherme Reaktion gestattet das freie Aufsteigen des Schaums. Nach 7-tägigem Aushärten des Schaums bei Raumtemperatur wurden die in der nachstehenden Tabelle dargestellten physikalischen Eigenschaften festgestellt.

50

Zum Vergleich wurde ein Schaumstoff aus den gleichen Reaktionspartnern ohne Zusatz eines flammhemmenden Mittels hergestellt, wobei ebenfalls ein Isocyanatindex von 1,08 eingehalten wurde.

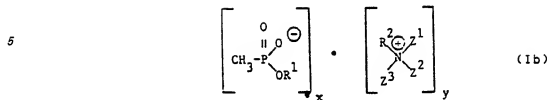
Nach 3-tägiger Lagerungszeit wurden aus dem Schaumstoff Testmuster herausgeschnitten und der Horizontal, Brennpote BS 4735 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt.

55

Beispiel Nr.	Produkt nach Beispiel		BS 4735 Brenntest	
	Nummer	Menge (Teile)	Brennlänge (mm)	Brenndauer (Sek.)
60	-	keine	nichts	verbrennt vollständig
	71	4	22,6	61
	72	5	13,7	90
	73	14	10	28
	74	18	13,7	90

65

EP 0 149 480 B1



worin x, y, R¹, R², Z¹, Z² und Z³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R¹ Methyl bedeutet.

5. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R² in der Formel Ia Methyl sowie R³ und R⁴ Hydroxyäthyl bedeuten.

6. Aminsalze nach Anspruch 1, worin R¹ und R² Methyl bedeuten.

7. Aminsalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall von Substitution der Hydroxylgruppen in R³, R⁴ und R⁵ durch eine Oxyalkylenkette, die Kette die Formel



aufweist, worin

R² Wasserstoff oder Methyl und

p eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von Aminsalzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Methylphosphonsäure bzw. deren Ester der Formel III



worin

R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl steht,

mit einem Amin der Formel IV und/oder V



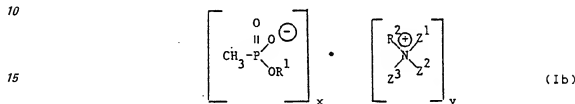
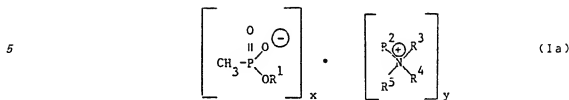
worin R³, R⁴, R⁵, Z¹, Z² und Z³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel sowie gegebenenfalls in einer Inertgasatmosphäre, und nötigenfalls unter Erhitzen, um die Salzbildung zu veranlassen, umgesetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel III Dimethylmethylphosphonat vorliegt, und die Reaktion durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt wird.

10. Verwendung von Aminsalzen der Formel Ia und/oder Ib nach Anspruch 1 als Flammhemmstoffe für Polyurethane und Polyisocyanurate.

11. Polyurethane bzw. Polyisocyanurate enthaltend flammhemmende Aminsalzen der Formel Ia und/oder Ib

EP 0 149 480 B1



worin

20 x und y solche ganzen Zahlen sind, dass die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich ist und

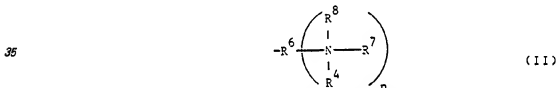
R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine negative Ladung bedeutet,

R² Wasserstoff oder Methyl,

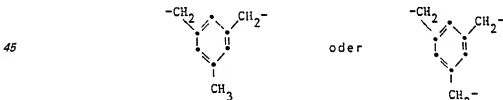
25 R³ eine durch 1 - 3 gegebenenfalls durch eine Oxyalkylkette veretherte Hydroxylgruppen substituierte C₂-C₄-Alkylgruppen bedeuten, wobei sich nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an jeweils einem Kohlenstoffatom befindet,

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und dieselbe Bedeutung wie R³ haben können oder Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkyl-, Phenyl-, Benzylgruppe oder eine am aromatischen Ring durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome

30 oder R⁵ eine Gruppe der Formel II



40 bedeutet, worin R⁶ eine C₂-C₄-Alkyl-, Phenyl-, Xylylen- oder Diphenylmethangruppe oder eine Gruppe der Formel



50 ist, wobei aromatische Ringe in einer R⁶-Gruppe gegebenenfalls durch eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine Oxyalkylkette veretherte Hydroxylgruppe und/oder 1 - 3 Halogenatome substituiert sein können, und

55 R⁷ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, wobei das Stickstoffatom eine positive Ladung trägt, oder R⁷ nicht vorhanden ist;

R⁸ Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie R³ hat und

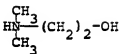
n 1 oder 2 bedeutet

60 oder R⁴ und R⁵ gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden; sowie

Z¹, Z² und Z³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gerad- oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl- bzw. C₃-C₁₂-Alkenyl- oder Alkynylgruppe, eine C₂-C₁₂-Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine gerad- oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, Amino, Methylamino, Halogen oder Nitro substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe oder eine C₇-C₁₂-Aralkylgruppe bedeuten

65 oder Z² und Z³ zusammen mit dem sie verknüpfenden Stickstoffatom ein gesättigtes oder ungesättigtes 3- bis 7-gliedriges Ringsystem bilden, welches gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom enthält und

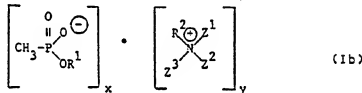
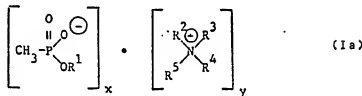
EP 0 149 480 B1



für Polyurethane ausgenommen ist.

Claims

1. An amine salt of a phosphonic acid of the general formula Ia and/or Ib



in which

x and y are integers such that the number of negative and positive charges are the same and

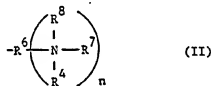
R¹ is hydrogen, methyl or a negative charge,

R² is hydrogen or methyl,

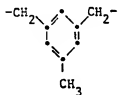
R³ is a C₂-C₄alkyl group substituted by 1 - 3 hydroxyl groups which may be etherified by an oxyalkylene chain, there being not more than one hydroxyl group on any one carbon atom,

R⁴ and R⁵ may be the same or different and may be as defined for R³, or hydrogen, a C₁-C₄alkyl group, a phenyl group, a benzyl group, or a phenyl or benzyl group substituted on the aromatic ring by a C₁-C₂alkyl group, a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms, or

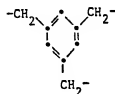
R⁵ is a group of the formula II



in which R⁶ is a C₂-C₄alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenyl methanegroup or a group of the formula



or



in which aromatic rings in a group R⁶ may be substituted by a C₁-C₂alkyl group a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms, and

R⁷ is hydrogen or methyl, in which cases the nitrogen atom carries a positive charge, or R⁷ is absent;

R⁸ is hydrogen or as defined for R³ and

n is 1 or 2; or R⁴ and R⁵, if desired together with the nitrogen, form a 5 or 6 membered heterocyclic ring, optionally containing an oxygen atom; and

EP 0 149 480 B1



in which

R² is as defined in claim 1 and

R¹⁰ is hydrogen or methyl,

with an amine of the formula IV and/or V

(III)



(IV)



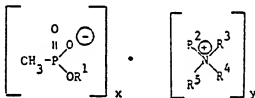
(V)

in which R³, R⁴, R⁵, Z¹, Z² and Z³ are as defined in claim 1, in an aqueous or organic solvent and optionally under an inert gas atmosphere, and heating if necessary to cause the salt to form.

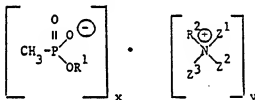
9. A process as claimed in claim 8, wherein the compound of formula III is dimethyl methylphosphonate and the reaction is effected by heating at temperatures up to 200°C.

10. The use of amine salts of the formula Ia and/or Ib as claimed in claim 1 as flame retardants for polyurethanes and polyisocyanurates.

11. A polyurethane or polyisocyanurate containing a flame-retardant amine salt of the formula Ia and/or Ib



(Ia)



(Ib)

in which

x and y are integers such that the number of negative and positive charges are the same and

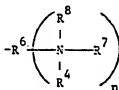
R¹ is hydrogen, methyl or a negative charge,

R² is hydrogen or methyl,

R³ is a C₂-C₆alkyl group substituted by 1 - 3 hydroxyl groups which may be etherified by an oxyalkylene chain, there being not more than one hydroxyl group on any one carbon atom,

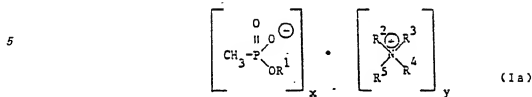
R⁴ and R⁵ may be the same or different and may be as defined for R³, or hydrogen, a C₁-C₆alkyl group, a phenyl group, a benzyl group, or a phenyl or benzyl group substituted on the aromatic ring by a C₁-C₁₂alkyl group, a hydroxyl group which may be etherified by an oxyalkylene chain, and/or 1 - 3 halogen atoms,

or R⁵ is a group of the formula II



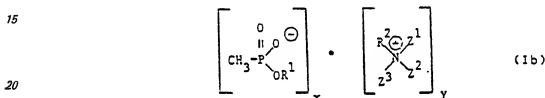
(II)

in which R⁶ is a C₂-C₆alkylene group, a phenylene group, a xylylene group, a diphenylmethane group or a group of the formula



dans laquelle x, y, R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ ont les sens indiqués à la revendication 1.

3. Sels d'amines selon la revendication 1, répondant à la formule Ib



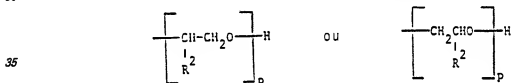
dans laquelle $x, y, R^1, R^2, Z^1, Z^2, Z^3$ ont les sens indiqués à la revendication 1.

4. Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R¹ représente un groupe méthyle.

25 5. Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R^2 , dans la formule Ia, représente un groupe méthyle, et R^3 , R^4 représentent les groupes hydroxyéthyles.

6. Sels d'amines selon la revendication 1, dans lesquels R¹ et R² représentent chacun un groupe méthyle.

7. Sels d'ammonium selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'en cas de substitution des groupes hydroxyles de R³, R⁴ et R⁵ par une chaîne oxyalkylène, la chaîne présente la formule



R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et

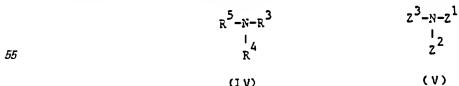
40 p est un nombre entier valant 1 à 10.

8. Procédé pour préparer des sels

8. Procédé pour préparer des sels d'amines selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir de l'acide méthane phosphonique ou ses esters de formule III



50 (dans laquelle R² a le sens indiqué à la revendication 1 et R¹⁰ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle) avec une amine de formule IV et/ou V



60 (dans lesquelles R³, R⁴, R⁵, Z¹ et Z³ ont les sens indiqués à la revendication 1) dans un solvant aqueux ou organique et éventuellement en atmosphère de gaz inerte et en opérant, en cas de besoin, avec chauffage, pour permettre la formation des sels.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le méthane phosphonate de diméthyle est présent comme composé de formule III, et en ce qu'on conduit la réaction par chauffage à des températures allant jusqu'à 200°C.

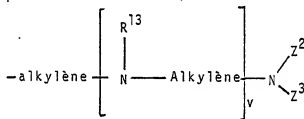
65 10. Utilisation de sels d'amines de formule (Ia) et/ou (Ib) selon la revendication 1. comme agent retardant la

EP 0 149 480 B1

Z¹, Z² et Z³ sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcényle en C₃ à C₁₂ ou alcynyle en C₃ à C₁₂, linéaire ou ramifiés, un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂, un groupe phényle ou naphthyle (éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄, linéaires ou ramifiés, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par un groupe amino, méthylamino, halogéno ou nitro) ou un groupe aralkyle en C₇ à C₁₂,

ou bien Z² et Z³ forment avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, un système cyclique triangulaire à heptagonal, saturé ou insaturé, qui contient éventuellement un autre hétéroatome et peut éventuellement être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par un groupe amino, méthylamino, par un groupe aminoalkyle en C₁ à C₄, par de l'halogène ou par un groupe nitro;

ou bien Z¹, Z² et Z³, pris avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un noyau bicyclique comportant 8 à 12 chaînons et contenant éventuellement un autre hétéroatome, ou bien Z¹ représente un groupe de formule

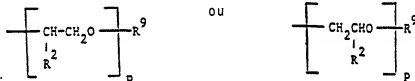


alkylène représente un groupe ayant 2 à 12 atomes de carbone,

v est nul ou est un nombre entier valant 1 à 5,

R¹³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₆, linéaire ou ramifié, et Z² et Z³ ont le même sens que celui défini ci-dessus

ou bien Z¹ représente un groupe de formule

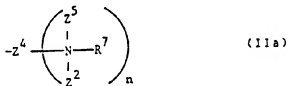


R² a le sens indiqué ci-dessus et

R⁹ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, et

p est un nombre entier valant 1 à 10, de préférence 1 à 4;

ou bien Z³ représente un groupe de formule



dans laquelle Z⁴ représente un groupe alkylène en C₂ à C₁₂, un groupe phénylène, xylène ou diphenylméthane, ou un groupe de formule



où les noyaux aromatiques d'un groupe Z⁴ peuvent éventuellement être substitués par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, par un groupe hydroxyle et/ou par 1 à 3 atomes d'halogène, et

R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, l'atome d'azote portant une charge positive, ou bien R⁷ n'est pas présent;

